

I U / 520106

JT12 Rec'd PCT PTO 03 JAN 2005

Article 34 Amendment

控

手続補正書

(法第 11 条の規定による補正)

特許庁長官殿



1. 国際出願の表示 P C T / J P O 3 / 0 8 5 3 9

2. 出願人

氏 名 市村 國宏 ICHIMURA Kunihiro

あて先 〒226-0016

日本国神奈川県横浜市緑区霧が丘 2-13-7

2-13-7, Kirigaoka, Midori-ku, Yokohama-shi,
Kanagawa 226-0016 JAPAN

国 種 日本国 Japan

住 所 日本国 Japan

3. 代 理 人

氏 名 7450 弁理士 池浦 敏明 IKEURA Toshiaki



あて名 〒151-0053 日本国東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西脇ビル 113 号

Room 113, Daiichi Nishiwaki Bldg., 58-10,

Yoyogi 1-chome, Shibuya-ku, TOKYO 151-0053 JAPAN

4. 補正の対象 明細書及び請求の範囲

5. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第6行乃至第9行を削除する。
- (2) 明細書第5頁第10行の「(2) ...」を「(1) ...」に補正する。
- (3) 明細書第5頁第14行の「(3) ...」を「(2) ...」に補正する。
- (4) 明細書第5頁第15行の「... (1) 又は (2) に記載 ...」を「... (1) に記載 ...」に補正する。
- (5) 明細書第5頁第17行の「(4) ...」を「(3) ...」に補正する。
- (6) 明細書第5頁第19行の「... (1) ~ (3) の ...」を「... (1) ~ (2) の ...」に補正する。
- (7) 明細書第5頁第21行の「(5) ...」を「(4) ...」に補正する。
- (8) 明細書第5頁第23行の「... (1) ~ (3) の ...」を「... (1) ~ (2) の ...」に補正する。
- (9) 明細書第5頁第25行の「(6) ...」を「(5) ...」に補正する。
- (10) 明細書第5頁第28行乃至第6頁第1行を削除する。
- (11) 明細書第6頁第2行の「(8) ...」を「(6) ...」に補正する。
- (12) 明細書第6頁第3行の「(7) ...」を「(5) ...」に補正する。
- (13) 明細書第6頁第4行の「(9) 前記 (1) ~ (8) ...」を「(7) 前記 (1) ~ (6) ...」に補正する。
- (14) 明細書第6頁第7行の「(10) ...」を「(8) ...」に補正する。
- (15) 明細書第6頁第14行の「... (1) ~ (9) のいずれかに ...」を「... (7) に ...」に補正する。
- (16) 明細書第6頁第16行の「(11) ...」を「(9) ...」に補正する。

- (17) 明細書第6頁第18行の「・・・(1)~(9)のいずれかに・・・」を「・・・(7)に・・・」に補正する。
- (18) 明細書第6頁第19行の「(12)前記(1)~(11)・・・」を「(10)前記(1)~(9)・・・」に補正する。
- (19) 明細書第6頁第21行の「(13)前記(1)~(11)・・・」を「(11)前記(1)~(9)・・・」に補正する。
- (20) 明細書第6頁第24行の「(14)前記(12)又は(13)・・・」を「(12)前記(10)又は(11)・・・」に補正する。
- (21) 明細書第19頁第24行乃至第26行を削除する。
- (22) 明細書第19頁第27行の「第3の方法は、酸増殖剤・・・」を「第2の方法は、酸発生剤・・・」に補正する。
- (23) 明細書第19頁第29行乃至第20頁第3行を削除する。
- (24) 請求の範囲第1.を削除する。
- (25) 請求の範囲第3.の「・・・請求の範囲第1項又は第2項・・・」を「・・・請求の範囲第2項・・・」に補正する。
- (26) 請求の範囲第4.の「・・・請求の範囲第1項~第3項のいずれかに・・・」を「・・・請求の範囲第2項又は第3項に・・・」に補正する。
- (27) 請求の範囲第5.の「・・・請求の範囲第1項~第3項のいずれかに・・・」を「・・・請求の範囲第2項又は第3項に・・・」に補正する。
- (28) 請求の範囲第6.の「・・・請求の範囲第1項~第3項のいずれかに・・・」を「・・・請求の範囲第2項又は第3項に・・・」に補正する。
- (29) 請求の範囲第7.を削除する。
- (30) 請求の範囲第8.の「・・・請求の範囲第1~7の・・・」を「・・・請求の範囲第2項~第6項の・・・」に補正する。
- (31) 請求の範囲第9.の「請求の範囲第1項~第8項・・・」を「・・・請求の範囲第2項~第8項・・・」に補正する。
- (32) 請求の範囲第10.の「・・・請求の範囲第1項~第9項のいずれかに・・・」を「・・・請求の範囲第9項に・・・」に補正する。
- (33) 請求の範囲第11.の「・・・請求の範囲第1項~第9項のいずれかに・・・」を「・・・請求の範囲第9項に・・・」に補正する。

(34) 請求の範囲第12. の「請求の範囲第1項～第11項のいずれかに
・・・」を「請求の範囲第2項～第11項のいずれかに・・・」に補正する。

(35) 請求の範囲第13. の「請求の範囲第1項～第11項のいずれかに
・・・」を「請求の範囲第2項～第11項のいずれかに・・・」に補正する。

6. 添付書類の目録

(1) 明細書第5頁、第6頁第19頁及び第20頁

(2) 請求の範囲第34頁及び35頁

本発明者らは、前期課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示す中性水で現像可能な活性エネルギー線樹脂組成物、水現像可能な感活性エネルギー線フィルム、パターン形成方法が提供される。

(1) 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線の作用により酸を発生する酸発生剤及び該酸発生反応を増感する増感剤を微粉状で分散させた分散液に、酸の作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

(2) ラジカル重合性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物を溶解又は分散させることを特徴とする前記(1)に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(3) 該酸反応性不溶化剤が、N-メチロール化あるいはN-アルコキシメチル化された含窒素化合物、ヒドロキシメチル化フェノール誘導体又はレゾール樹脂であることを特徴とする前記(1)～(2)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

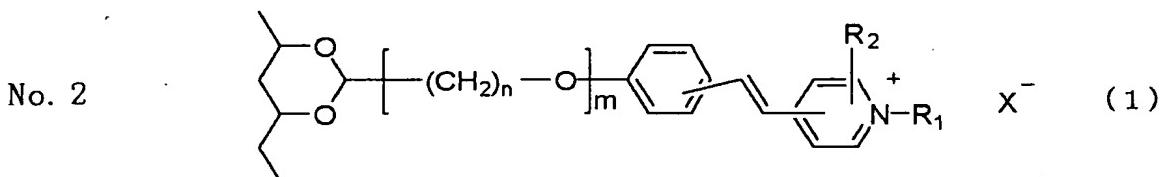
(4) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのエポキシ基、オキセタン基、ビニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基又はオルトエステル基を有する化合物であることを特徴とする前記(1)～(2)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(5) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのホルミル基を有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物

(6) 水性樹脂エマルジョンを混合してなることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物と水溶性光不溶化樹脂からなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

(8) 該水溶性光不溶化樹脂が、下記一般式(1)



(式中、R₁は水素原子、アルキル基あるいはアラルキル基を示し、R₂は水素原子または低級アルキル基を示し、X⁻はハロゲンイオン、リン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンまたはこれら陰イオンの混合物を示し、mは0又は1の数を示し、nは1～6の整数である)

で表されるスチリルピリジニウム基を導入した光架橋性ポリビニルアルコールであることを特徴とする前記(7)に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(9) 該水溶性光不溶化樹脂が、ポリビニルアルコール、カゼインあるいはゼラチンと、水溶性ジアゾ樹脂あるいは重クロム酸塩とからなることを特徴とする前記(7)に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(10) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂フィルム。

(11) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とするスクリーン印刷製版用感活性エネルギー線樹脂フィルム。

(12) 前記(10)又は(11)に記載の感活性エネルギー線樹脂フィルムに活性エネルギー性を照射してから、必要に応じて酸触媒不溶化反応を促進するための加熱処理を施した後に、水により現像することを特徴とするパターン形成

分散することを特徴とする。このために、塗料、顔料、インキ、ペイント、各種コーティング、電子材料、磁気材料、医薬、農薬、化粧品、食品などの製造に用いられる、公知の微粉碎、微分散法及びそのための装置類を用いることができる。

これらの方法あるいは装置類は、たとえば、釣谷泰一、小石真純、「工業分散技術」、日刊工業新聞社（1985）、森山登、「分散・凝集の化学」、産業図書（1995）、p. 150～154、化学工学会編、「微粒子制御」、楨書店（1996）、p. 1～14、加工技術研究会編集、「コーティング」、加工技術研究会（2002年）、p. 84～139、などに記載されている。すなわち、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、三本ロールミルなどのほかに、ニーダー、エクストルーダー、ハイスピードディスパーサーなどの装置単独もしくは、これらを組み合わせて用いればよい。酸発生剤及び／又は増感剤の乾式微粉碎の場合には、微粉碎化された粉体を水溶性樹脂の水溶液中に分散させるが、このとき、水溶性樹脂自体が分散剤となる。あるいは、低分子系あるいは高分子系界面活性剤を分散剤として添加することもできる。湿式微粉碎の場合には、水溶性樹脂の水溶液中で粉碎微分散を行うので、得られる懸濁液そのものから感光性組成物を容易に調製することができる。このときも分散を効率よく行うために、界面活性剤を添加することができる。

光酸発生剤とともにスペクトル増感剤を共存させる乾式あるいは湿式微粉碎にあたって、以下のそれぞれの方法を採用することができる。

第1の方法は、光酸発生剤及び増感剤の固体を一緒にして水溶性樹脂の水溶液中に微粉末化して分散するものである。すなわち、光酸発生剤及び増感剤を混合した状態で乾式あるいは湿式による微粉碎処理を施す。

第2の方法は、酸発生剤及び増感剤それぞれの固体を個別に水溶性樹脂の水溶液中に微粉末に分散させた後に、これらを混合する。

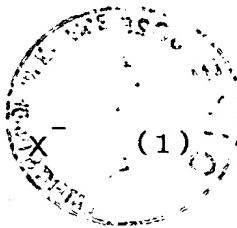
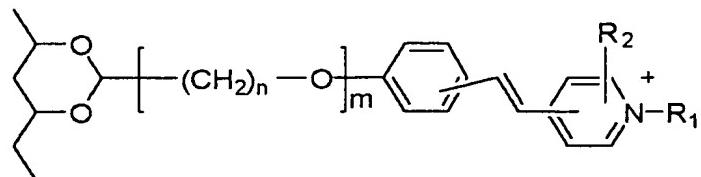
光酸発生剤を固形のまま微分散し、このものに活性エネルギー線を照射するときには酸が発生することは予期されたが、光酸発生剤および増感剤がともに固形状態にあるにもかかわらず、増感酸発生反応が起こることは予想外のことであった。つまり、一般的に、増感反応である電子移動反応あるいはエネルギー移動が起こるためには、電子移動あるいは励起エネルギーの供与分子（ドナー分子と略す）と電子あるいは励起エネルギーの受容分子（アクセプター分子と略す）との分子間距離は10数オングストローム以内にあることが必要とされている。このため、ドナー分子とアクセプター分子を同一分子内に結合させたり、両者を一定以上の濃度分子状に溶解することが行われてきた。しかるに、光酸発生剤及び増感剤がともに水に難溶性あるいは不溶性のために、それぞれ本発明の組成物中に固体として分散状態で存在しているにもかかわらず、効率よく増感反応が起こり、その結果として、高感度の感光速度が得られることは驚くべきことであった。これは、混合微分散の過程で共晶を形成するか、あるいは、製膜過程で酸発生剤および増感剤が酸反応性不溶化剤および水溶性樹脂とともに固溶体を形成するためと思われる。

微分散される酸発生剤及び／又は増感剤の粒径は、分散の方法、目的によって異なるが、平均粒径は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。分散された酸発生剤及び／又は増感剤の粒径には分布があるので、平均粒径が、たとえば、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であっても、より小さな粒径の粉体が共存するので、感光性を示すことになる。また、光酸発生剤および／または増感剤を水溶性樹脂の水溶液中に十分に粉碎微分散させた後に、遠心分離、あるいはグラスフィルター、メンプランフィルターなどによる濾過などによって大きな粒径の酸発生剤あるいは増感剤の粒子を除去してもよい。特開平60-129707号公報に記載されているように、ある粒径以上の顔料粒子を除去することによって透明な着色材料が得られることが知られており、本発明の場合にも、大きな粒径の光酸発生剤や増感剤を除去することによって、光散乱の効果が著しく低減された感光性組成物と

請求の範囲

1. (削除)
2. 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線の作用により酸を発生する酸発生剤及び該酸発生反応を増感する増感剤を微粉状で分散させた分散液に、酸の作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。
3. (補正後) ラジカル重合性不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物を溶解又は分散させることを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
4. (補正後) 該酸反応性不溶化剤が、N-メチロール化あるいはN-アルコキシメチル化された含窒素化合物、ヒドロキシメチル化フェノール誘導体又はレゾール樹脂であることを特徴とする請求の範囲第 2 項又は第 3 項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
5. (補正後) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも 1 つのエポキシ基、オキセタン基、ビニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基又はオルトエステル基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 2 項又は第 3 項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
6. (補正後) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも 1 つのホルミル基を有することを特徴とする請求の範囲第 2 項又は第 3 項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
7. (削除)
8. (補正後) 水性樹脂エマルジョンを混合してなることを特徴とする請求の範囲第 2 項～第 6 項のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
9. (補正後) 請求の範囲第 2 項～第 8 項のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物と水溶性光不溶化樹脂からなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。
10. (補正後) 該水溶性光不溶化樹脂が、下記一般式 (1)

No. 1



(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基あるいはアラルキル基を示し、 R_2 は水素原子または低級アルキル基を示し、 X^- はハロゲンイオン、リン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンまたはこれら陰イオンの混合物を示し、 m は0又は1の数を示し、 n は1～6の整数である)

で表されるスチリルピリジニウム基を導入した光架橋性ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

1 1. (補正後) 該水溶性光不溶化樹脂が、ポリビニルアルコール、カゼインあるいはゼラチンと、水溶性ジアゾ樹脂あるいは重クロム酸塩とからなることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

1 2. (補正後) 請求の範囲第2項～第11項のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂フィルム。

1 3. (補正後) 請求の範囲第2項～第11項のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とするスクリーン印刷製版用感活性エネルギー線樹脂フィルム。

1 4. 請求の範囲第12項又は第13項に記載の感活性エネルギー線樹脂フィルムに活性エネルギー性を照射してから、必要に応じて酸触媒不溶化反応を促進するための加熱処理を施した後に、水により現像することを特徴とするパターン形成方法。